

GRAFT COPOLYMER, PRODUCTION OF GRAFT POLYMER AND COATING MATERIAL

Patent Number: JP11106457
Publication date: 1999-04-20
Inventor(s): MAMIYA TSUTOMU; KUZUHARA TORU
Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ■ JP11106457
Application Number: JP19970267409 19970930
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F290/12 ; C09D155/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

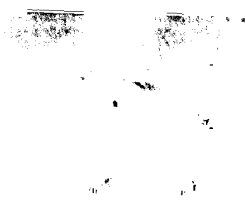
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graft copolymer, excellent in staining resistance, transparency and pigment dispersion, and suitable for a coating material by grafting a specific compound containing an organosilane group on a specific fluorine- containing resin.

SOLUTION: The objective copolymer is obtained by grafting (B) 90-10 wt.% monomer mixture comprising (i) 0.01-20 wt.% compound containing an organosilane group of the formula; $XSiY_nR_3n$ [X is a group having a copolymerizable double bond; R is an inert monovalent organic group; Y is a hydrolyzable group; (n) is 1-3], (e.g. γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane) and (ii) optionally 0-89.99 wt.% other ethylenically unsaturated monomer [with the proviso that the total of the components A, (i) and (ii) is 100 wt.%], on (A) 10-90 wt.% fluorine-containing resin obtained by bonding a reactive carbon- carbon double bond through a urethane bond.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



Page 1



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11106457 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 04 . 99**

(51) Int. Cl.

C08F290/12
C09D155/00
// C08F 8/30
(C08F290/12 , C08F230:08)

(21) Application number: **09267409**

(22) Date of filing: **30 . 09 . 97**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **MAMIYA TSUTOMU**
KUZUHARA TORU

**(54) GRAFT COPOLYMER, PRODUCTION OF GRAFT
POLYMER AND COATING MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graft copolymer, excellent in staining resistance, transparency and pigment dispersion, and suitable for a coating material by grafting a specific compound containing an organosilane group on a specific fluorine-containing resin.

SOLUTION: The objective copolymer is obtained by grafting (B) 90-10 wt.% monomer mixture comprising (i)

0.01-20 wt.% compound containing an organosilane group of the formula; $XSiY_nR_{3-n}$ [X is a group having a copolymerizable double bond; R is an inert monovalent organic group; Y is a hydrolyzable group; (n) is 1-3], (e.g. γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane) and (ii) optionally 0-89.99 wt.% other ethylenically unsaturated monomer [with the proviso that the total of the components A, (i) and (ii) is 100 wt.%], on (A) 10-90 wt.% fluorine-containing resin obtained by bonding a reactive carbon-carbon double bond through a urethane bond.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106457

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 290/12

C 0 8 F 290/12

C 0 9 D 155/00

C 0 9 D 155/00

// C 0 8 F 8/30

C 0 8 F 8/30

(C 0 8 F 290/12
230: 08)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-267409

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 間宮 勉

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山5-1 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 葛原 亨

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山5-1 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 廣瀬 章

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体、グラフト重合体の製造方法及び塗料

(57) 【要約】

【課題】 耐汚染性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体及び耐汚染性に優れる塗料を提供する。

【解決手段】 反応性の炭素-炭素二重結合を有する基がウレタン結合を介して結合したフッ素含有樹脂 (A) に、化1の (1) で表される有機シラン基含有化合物 (B) をグラフトしてなるグラフト共重合体及びこのグラフト共重合体を含有してなる塗料。

【化1】 $XSiY_nR_{3-n}$ (1)

(ただし、Xは共重合可能な二重結合を有する基であり、Rは不活性な一価の有機基であり、Yは加水分解可能な基であり、nは1~3の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応性の炭素-炭素二重結合を有する基がウレタン結合を介して結合したフッ素含有樹脂 (A) に、化 1 の (1) で表される有機シラン基含有化合物 (B) をグラフトしてなるグラフト共重合体。

【化 1】 $XSiY_nR_{3-n}$ (1)

(ただし、X は共重合可能な二重結合を有する基であり、R は不活性な一価の有機基であり、Y は加水分解可能な基であり、n は 1～3 の整数である。)

【請求項 2】 反応性の炭素-炭素二重結合が、フッ素含有樹脂 (A) の 100g 当たり 0.001～0.055 モルである請求項 1 記載のグラフト共重合体。

【請求項 3】 フッ素含有樹脂 (A) が、水酸基を有するフッ素含有共重合体、1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である請求項 1 又は 2 に記載のグラフト共重合体。

【請求項 4】 フッ素含有樹脂 (A) が、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である請求項 1 又は 2 に記載のグラフト共重合体。

【請求項 5】 水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価が 0.57～250 でありフッ素含有率が 1～60 重量%である請求項 3 又は 4 に記載のグラフト共重合体。

【請求項 6】 フッ素含有樹脂 (A) と有機シラン基含有化合物 (B) を含む単量体混合物とを、フッ素含有樹脂 (A) と有機シラン基含有化合物 (B) を含む単量体混合物との総量に対して、フッ素含有樹脂 (A) 10～90 重量%、有機シラン基含有化合物 (B) を含む単量体混合物 90～10 重量%の割合で反応させることを特徴とするグラフト共重合体の製造方法。

【請求項 7】 単量体混合物が、フッ素含有樹脂 (A) と有機シラン基含有化合物 (B) を含む単量体混合物との総量に対して有機シラン基含有化合物 (B) 0.01～20 重量%、他のエチレン性不飽和単量体 0～89.99 重量%からなる請求項 6 に記載のグラフト共重合体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～5 のいずれかに記載のグラフト共重合体を含有してなる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グラフト共重合体、グラフト共重合体の製造方法及び塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、塗料業界でも省資源、省エネルギーという観点から塗膜のメンテナンスフリー、即ち高耐候性である塗料が強く要望されている。高耐候性塗料を得るためには、高耐候性の顔料と共に高耐候性の樹脂が必要であり、近年、高耐候性の樹脂として、フルオロオ

レフィン、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテルを必須成分とする、溶剤可溶型フッ素含有共重合体が用いられている。この共重合体は、従来の四フッ化エチレンを主成分とする樹脂と比べ、溶剤に可溶ということで塗料作業性が良好であるため、常温硬化可能な塗料用樹脂として使用されている。この樹脂は、従来のアクリル樹脂に比べて耐候性は良好であるものの、顔料分散性、初期光沢、耐汚染性等の特性に劣るという問題があった。

【0003】 このような問題を解決するために、水酸基含有フッ素重合体に反応性炭素-炭素二重結合を導入し、その存在下にエチレン性不飽和単量体を重合させてグラフト共重合体を製造する方法 (特公昭 59-46964 号公報参照) や、水酸基含有フッ素重合体にイソシアネート基含有不飽和化合物を反応させて不飽和基を導入し、次いでエチレン性不飽和単量体を重合してグラフト共重合体を製造する方法 (特開平 6-199937 号公報参照) 等が試みられてきた。これらの方法は顔料分散性や初期光沢の改良には効果があるが、耐汚染性の改善効果は不十分であるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 請求項 1 記載の発明は、耐汚染性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の発明の効果に加え、顔料分散性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項 3 及び 4 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の発明の効果に加え、塗膜光沢に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項 5 記載の発明は、請求項 3 又は 4 に記載の発明の効果に加え、耐水性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項 6 記載の発明は、請求項 1～5 のいずれかに記載の発明の効果に加え、耐薬品性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を製造する方法を提供するものである。請求項 7 記載の発明は、請求項 6 記載の発明の効果に加え、耐汚染性により優れ、塗料に好適なグラフト共重合体の製造方法を提供するものである。請求項 8 記載の発明は、耐汚染性に優れた塗料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の発明は、反応性の炭素-炭素二重結合を有する基がウレタン結合を介して結合したフッ素含有樹脂 (A) に、化 2 の (1) で表される有機シラン基含有化合物 (B) をグラフトしてなるグラフト共重合体である。

【化 2】 $XSiY_nR_{3-n}$ (1)

(ただし、X は共重合可能な二重結合を有する基であり、R は不活性な一価の有機基であり、Y は加水分解可能な基であり、n は 1～3 の整数である。)

【0006】 炭素-炭素二重結合を有する基がウレタン

結合を介して存在していることにより、透明性及び顔料分散性に優れるものとなる。

【0007】また、請求項2記載の発明は、反応性の炭素-炭素二重結合が、フッ素含有樹脂(A)の100g当たり0.001~0.055モルである請求項1記載のグラフト共重合体である。

【0008】フッ素含有樹脂(A)中に含まれる反応性の炭素-炭素二重結合(以下炭素-炭素二重結合という)の含有量は、グラフト重合反応の反応性と塗料化の際の顔料分散性のバランスの点から、フッ素含有樹脂

(A)100g当たり0.001~0.055モルとすることが好ましく、0.002~0.04モルとすることがより好ましく、0.005~0.025モルとすることがさらに好ましい。この含有量が0.001モル未満であると、グラフト重合が困難となる傾向にあり、0.055モルを超えると、重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にあり、その結果、塗料化の際の顔料分散性が低下する傾向にある。

【0009】フッ素含有樹脂(A)は、フッ素含有樹脂(A)が、水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて得ることができる。すなわち、請求項3記載の発明は、フッ素含有樹脂(A)が、水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である請求項1又は2に記載のグラフト共重合体である。

【0010】また、フッ素含有樹脂(A)は、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させることによっても得ることができる。すなわち、請求項4記載の発明は、フッ素含有樹脂(A)が、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である請求項1又は2に記載のグラフト共重合体である。

【0011】水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価は、0.57~250とすることが好ましく、1~180とすることがより好ましく、3~120とすることがさらに好ましい。水酸基価が0.57未満であると、二重結合の導入が不充分となる傾向にあり、一方、水酸基価が250を超えると、得られたフッ素含有樹脂(A)の有機溶剤への溶解性が低下する傾向にあり、それゆえ、得られたグラフト共重合体を溶剤に溶解したときに濁りが発生し、これにより、得られる塗料の耐水性が低下しやすくなる傾向にある。また、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体のフッ素含有率は、顔料分散性等の点から、1~60重量%であることが好ましく、5~40重量%であることがより好ましく、10~30重量%であることがさらに好ましい。フッ素含有率が1重

量%未満であると、得られる塗料の耐候性が劣る傾向にあり、60重量%を超えると、得られるフッ素含有樹脂(A)の溶剤溶解性が低下する傾向にある。

【0012】すなわち、請求項5記載の発明は、水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価が0.57~250でありフッ素含有率が1~60重量%である請求項3又は4に記載のグラフト共重合体である。

【0013】得られるグラフト共重合体の透明性、塗料の顔料分散性及び塗膜の耐水性のバランスの点から、化2の(1)で表される有機シラン基含有化合物(B)と他のエチレン性不飽和単量体(b2)とを併用するのが好ましい。すなわち、請求項6記載の発明は、フッ素含有樹脂(A)と有機シラン基含有化合物(B)を含む単量体混合物とを、フッ素含有樹脂(A)と有機シラン基含有化合物(B)を含む単量体混合物との総量に対して、フッ素含有樹脂(A)10~90重量%、有機シラン基含有化合物(B)を含む単量体混合物90~10重量%の割合で反応させることを特徴とするグラフト共重合体の製造方法である。

【0014】このとき、前記有機シラン基含有化合物(B)の配合割合は、得られる塗料の耐汚染性の改善効果と耐水性のバランスの点から、フッ素含有樹脂(A)と有機シラン基含有化合物(B)を含む単量体混合物との総量に対し、0.01~20重量%とすることが好ましい。また、有機シラン基含有化合物(B)と併用されるエチレン性不飽和単量体(b2)の配合割合は、得られる塗料の耐汚染性の改善効果の点から、フッ素含有樹脂(A)と有機シラン基含有化合物(B)を含む単量体混合物との総量に対し、0~89.99重量%とすることが好ましい。

【0015】すなわち、請求項7記載の発明は、単量体混合物が、フッ素含有樹脂(A)と有機シラン基含有化合物(B)を含む単量体混合物との総量に対して有機シラン基含有化合物(B)0.01~20重量%、他のエチレン性不飽和単量体0~89.99重量%からなる請求項6に記載のグラフト共重合体の製造方法である。

【0016】有機シラン基含有化合物(B)の配合割合が0.01重量%未満であると、得られる塗料の耐汚染性の改善効果が不十分となる傾向にあり、20重量%を超えると、得られる塗料の耐水性が低下する傾向にある。このことから、有機シラン基含有化合物(B)のこの配合割合は、0.1~10重量%とすることがより好ましく、1~7重量%とすることがさらに好ましい。有機シラン基含有化合物(B)と併用されるエチレン性不飽和単量体(b2)の配合割合が89.98重量%を超えると、得られる塗料の耐汚染性の改善効果が不十分となる傾向にある。この点から有機シラン基含有化合物(B)と併用されるエチレン性不飽和単量体(b2)の配合割合は、10~70重量%とすることがより好ましく、30~60重量%とすることがさらに好ましい。

【0017】本発明のグラフト共重合体は、塗料の成分として好適に用いられる。すなわち、請求項8記載の発明は、請求項1～5のいずれかに記載のグラフト共重合体を含有してなる塗料である。

【0018】

【発明の実施の形態】フッ素含有樹脂(A)(以下

(A)成分という)としては、例えば、水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物等が挙げられる。

【0019】水酸基を有するフッ素含有共重合体としては、例えば、アルキルビニルエーテルとシクロアルキルビニルエーテルの少なくともいずれか一方の化合物、フルオロオレフィン及びヒドロキシアルキルビニルエーテルを含む単量体混合物から得られる共重合体等が挙げられる。アルキルビニルエーテルとしては、例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等が挙げられ、シクロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、シクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。フルオロオレフィンとしては、例えば、フルオロエチレン等が挙げられ、フルオロエチレンとしては、例えば、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレン等が挙げられる。

【0020】また、ヒドロキシアルキルビニルエーテルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシisopropylビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシisobutylビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、2-ヒドロキシisopentylビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、これらのアルキル基又はビニル基の水素がフッ素で置換された化合物等が挙げられる。前記ヒドロキシアルキルビニルエーテルの中で、アルキル基又はビニル基の水素がフッ素で置換された化合物としては、例えば、化3で示される化合物などが挙げられる。

【化3】 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

【0021】前記水酸基を有するフッ素含有共重合体は、共重合成分として、さらに他の単量体成分を使用してもよい。このような他の単量体成分としては、例えば、アルケン、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体、その他のビニル系単量体等が挙げられる。アルケンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられ、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、不飽和酸、カルボ

キシアルキルビニルエーテル、カルボキシアルキルオキシアルキルビニルエーテル、それらのフッ素置換化合物等が挙げられ、その他のビニル系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、n-酢酸ビニル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル等が挙げられる。不飽和酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、カルボキシアルキルビニルエーテルとしては、例えば、カルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

【0022】フルオロオレフィンの配合量は、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体の合成に使用する全単量体成分に体して20～80モル%とすることが好ましく、30～70モル%とすることがより好ましく、40～60モル%とすることがさらに好ましい。この配合量が20モル%未満であると、得られる塗料の耐候性が不十分となる傾向にあり、一方、80モル%を超えると、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体の製造が困難になる傾向にある。また、ヒドロキシアルキルビニルエーテルの配合量は、前記全単量体成分に対して0.5～15モル%とすることが好ましく、1～10モル%とすることがより好ましく、5～8モル%とすることがさらに好ましい。この配合量が0.5モル%未満であると、得られる水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価が低くなり過ぎてしまい、その結果、二重結合の導入が不十分となる傾向にある。一方、この配合量が15モル%を超えると、得られる水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価が高くなり過ぎてしまい、その結果、得られる塗料の耐水性が低下しやすくなる傾向にある。

【0023】シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルの配合量は、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体の合成に使用する全単量体成分に対して、総量で5～60モル%とすることが好ましく、6～50モル%とすることがより好ましく、10～45モル%とすることがさらに好ましい。この配合量が5モル%未満であると、得られる共重合体が有機溶剤に溶解しにくくなる傾向があり、60モル%を超えると、フルオロオレフィン又はヒドロキシアルキルビニルエーテルの使用量が相対的に低下し、その結果、耐候性等が不十分となる傾向になる。また、得られる水酸基を有するフッ素含有共重合体の有機溶剤への溶解性の点から、シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルの配合量は、全単量体成分に対して、それぞれ、5～45モル%とすることが好ましく、6～40モル%とすることがより好ましく、10～35モル%とすることがさらに好ましい。

【0024】共重合成分として前記他の単量体成分を使用する場合、得られる塗料の初期光沢の点から、その配合量は前記全単量体成分に対して、30モル%以下とすることが好ましい。特に、顔料分散性の点から、前記他

の単量体成分の中でもカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を得られる共重合体の酸価が0~20、好ましくは、1.0~10となるように配合することが好ましい。得られる共重合体の酸価が20を超えると、得られる水酸基を有するフッ素含有共重合体の有機溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

【0025】前記1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、これらのジイソシアネートのビウレット体、イソシアヌレート環を含むイソホロンジイソシアネートの三量体等が挙げられる。これらの多価イソシアネート化合物の中では、反応性の異なるイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物が好ましく、このようなジイソシアネート化合物としては、例えば、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が挙げられる。前記1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0026】前記水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸ヒドロキシアリルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアリルエステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。アクリル酸ヒドロキシアリルエステルとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられ、メタクリル酸ヒドロキシアリルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。前記水酸基を有するエチレン性不飽和単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0027】前記水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて前記(A)成分を得る場合、顔料分散性の点から、まず、前記多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させ、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付化合物を作製し、その後、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体を反応させることが好ましい。前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の配合割合は、共重合体のグラフト化とゲル化のバラ

スの点から、前記多価イソシアネート化合物中のイソシアネート基と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体中の水酸基の当量比が前者/後者で1.0/0.5~1.0/0.7となる割合が好ましく、1.0/0.5~1.0/0.6となる割合がより好ましい。後者の割合が0.5未満であると、共重合体のグラフト化が起こりにくくなる傾向にあり、0.7を超えると、得られたグラフト共重合体がゲル化する傾向にある。

【0028】上記反応は、例えば、有機溶媒に前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を添加し、0~150℃、好ましくは40~100℃の温度条件で加熱することによって行うことができる。有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等が挙げられる。これらの有機溶媒の配合割合は特に制限されるものではなく、有機溶媒を使用しなくてもよいが、前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、1000重量部以下であることが好ましい。

【0029】また、上記反応の際に、反応系にウレタン反応触媒や重合禁止剤を添加してもよい。ウレタン反応触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、1,4-ジアザビスシクロ〔2.2.2〕オクタン等が挙げられ、重合禁止剤としては、例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-エチルフェニル)メタン、ヒドロキノン等が挙げられる。前記ウレタン反応触媒の配合割合は特に制限されるものではないが、前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。また、前記重合禁止剤の配合割合も特に制限されるものではないが、前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し0.0001~0.1重量部であることが好ましい。なお、前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応後に、未反応の水酸基を有するエチレン性不飽和単量体が残存してもよい。

【0030】得られたウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物と前記水酸基を有するフッ素含有共重合体は、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が(A)成分100g当たり0.001~0.055モルとなる割合で配合することが好ましく、0.002~0.04モルとなる割合で配合することがより好ましく、0.005~0.025モルとなる割合で配合することがさらに好ましい。ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物の配合割合が少なすぎると、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が少なくなりすぎてしまい、単量体配

合物を重合させる際にグラフト重合が困難となる傾向にある。一方、この配合割合が多すぎると、前記炭素-炭素二重結合の含有量が多くなりすぎてしまい、重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にあり、その結果、塗料化の際の顔料分散性が低下する傾向にある。

【0031】前記重合性付加物と前記水酸基を有するフッ素含有共重合体の反応は、例えば、前記重合性付加物の溶液に前記水酸基を有するフッ素含有共重合体を添加し、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下又はその気流下で、20~150℃、好ましくは40~100℃の温度条件で加熱することによって行うことができる。なお、上記反応の際にも、前記ウレタン反応触媒や重合禁止剤を添加してもよい。前記ウレタン反応触媒の配合割合は特に制限されるものではないが、重合性付加物と水酸基を有するフッ素含有共重合体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。また、前記重合禁止剤の配合割合も特に制限されるものではないが、重合性付加物と水酸基を有するフッ素含有共重合体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。

【0032】水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて(A)成分を作製するとき用いられる、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、イソシアネートアルキルアクリレート、イソシアネートアルキルメタクリレート等が挙げられ、イソシアネートアルキルアクリレートとしては、例えば、イソシアネートメチルアクリレート、イソシアネートエチルアクリレート、イソシアネート*n*-プロピルアクリレート、イソシアネート*iso*-プロピルアクリレート、イソシアネート*n*-ブチルアクリレート、イソシアネート*iso*-ブチルアクリレート、イソシアネート*tert*-ブチルアクリレート等が挙げられ、イソシアネートアルキルメタクリレートとしては、例えば、イソシアネートメチルメタクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、イソシアネート*n*-プロピルメタクリレート、イソシアネート*iso*-プロピルメタクリレート、イソシアネート*n*-ブチルメタクリレート、イソシアネート*iso*-ブチルメタクリレート、イソシアネート*tert*-ブチルメタクリレート等が挙げられる。前記イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0033】前記水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体は、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が(A)成分100g当たり0.001~0.055モルとなる割合で配合することが好ましく、0.002~0.04モルとなる割合で配合することがより好ましく、0.005~0.025モルとなる割合で配合する

ことがさらに好ましい。水酸基を有するフッ素含有共重合体の配合割合が少なすぎると、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が多くなりすぎてしまい、重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にあり、その結果、塗料化の際の顔料分散性が低下する傾向にある。一方、この配合割合が多すぎると、前記炭素-炭素二重結合の含有量が少なくなりすぎてしまい、単量体配合物を重合させる際にグラフト重合が困難となる傾向にある。

【0034】前記水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応は、例えば、有機溶媒に前記水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体を添加し、(窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下又はその気流下で、20~150℃、好ましくは40~100℃の温度条件で加熱することによって行うことができる。有機溶媒としては、例えば、前記したようなものが挙げられ、その配合割合は特に制限されるものではないが、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対して、25~300重量部であることが好ましい。

【0035】また、上記反応の際に、前記ウレタン反応触媒や重合禁止剤を添加してもよい。前記ウレタン反応触媒の配合割合は特に制限されるものではないが、水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。また、前記重合禁止剤の配合割合も特に制限されるものではないが、水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。

【0036】(A)成分の重量平均分子量は、耐候性、耐薬品性及び単量体配合物を重合させる際のゲル化を防止する点から、1,000~200,000であることが好ましく、10,000~100,000であることがより好ましく、20,000~80,000であることがさらに好ましい。この分子量が1,000未満であると、耐候性及び耐薬品性が低下する傾向にあり、200,000を超えると、単量体配合物を重合させる際にゲル化しやすくなる傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法によって測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。

【0037】前記化2の(1)式におけるXとしては、例えばビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基等のシクロアルケニル基、 γ -メタクリロキシプロピル基等の不飽和アシロキシアルキル

基、 γ -メタクリロキシエチルプロピルエーテル基等の不飽和アシロキシアルコキシ基、化4で表される基が挙げられる。

【化4】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$

これらのうち最も好ましいのは γ -メタクリロキシプロピル基等の不飽和アシロキシアルキル基または γ -メタクリロキシエチルプロピルエーテル基等の不飽和アシロキシアルコキシ基である。かかる有機シラン基含有化合物(B)として特に好ましい化合物は、一般式が化5の(2)で表される化合物であり、好ましいものは γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

【化5】 $\text{X}'\text{Si}(\text{OY}')_3$ (2)

(但し、 X' はアルケニル基又は不飽和アシルアルキル基、 Y' はアルキル基又はアリール基である)

これら上記有機シラン基含有化合物は、単独で又は2種類以上組み合わせ使用される。

【0038】有機シラン基含有化合物(B)と併用される他のエチレン性不飽和単量体(b2)成分(以下単に(b2)成分という)としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、スチレン、スチレン誘導体、重合性二重結合を有する他の化合物等が挙げられる。アクリル酸誘導体としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのモノアクリル酸エステル、アクリルアミド及びその誘導体、オキシラン基を有するアクリル酸誘導体、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0039】アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸アセチル、アクリル酸ドデシル等が挙げられ、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられ、アクリルアミドの誘導体としては、例えば、 N -メチロールアクリルアミド及びそのアルキルエーテル化合物等が挙げられ、オキシラン基を有するアクリル酸誘導体としては、例えば、グリシジルアクリレート等が挙げられる。

【0040】メタクリル酸誘導体としては、例えば、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのモノメタクリル酸エステル、メタクリルアミド及びその誘導体、オキシラン基を有するメタクリル酸誘導体、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0041】メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸アセチル、メタクリル酸ドデシル等が挙げられ、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。多価アルコールとしては、前記した化合物等が挙げられ、メタクリルアミドの誘導体としては、例えば、 N -メチロールメタクリルアミド及びそのアルキルエーテル化合物等が挙げられ、オキシラン基を有するメタクリル酸誘導体としては、例えば、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0042】スチレン誘導体としては、例えば、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。重合性二重結合を有する他の化合物としては、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等が挙げられる。前記(b2)成分は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0043】本発明のグラフト共重合体は、前記(A)成分に、(B)成分及び(b2)成分を重合させて得ることができる。(A)成分と(B)成分及び(b2)成分の割合は、得られる塗料の耐候性、耐薬品性、初期光沢、顔料分散性、乾燥性及び他の樹脂との相溶性のバランスの点から、(A)成分/(B)成分及び(b2)成分の重量比が10/90~90/10とすることが好ましく、30/70~80/20とすることがより好ましく、40/60~70/30とすることがさらに好ましい。(A)成分の配合割合が10/90未満であると、得られる塗料の耐候性、耐薬品性等が低下する傾向にあり、90/10を超えると、塗料の初期光沢、顔料分散性、乾燥性、他の樹脂との相溶性等が低下する傾向にある。

【0044】なお、(b2)成分の中でも、反応性官能基を有するエチレン性不飽和単量体、例えば、アクリル酸、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのモノアクリル酸エステル、アクリルアミド及びその誘導体、オキシラン基を有するアクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのモノメタクリル酸エステル、メタクリルアミド及びその誘導体、オキシラン基を有するメタクリル酸誘導体、マレイン酸モノアルキルエステル等の配合割合は、(A)成分と(B)成分及び(b2)成分の総量に対し、総量で40重量%以下とすることが好ましく、30重量%以下とすることがより好ましい。こ

の配合割合が40重量%を超えると、得られる塗膜の耐水性が低下したり、また、グラフト共重合体合成に使用する有機溶剤が限定される傾向にある。

【0045】また、前記反応性官能基を有するエチレン性不飽和単量体を2種類以上組み合わせて使用する場合の個々の単量体の配合割合は、(A)成分と(B)成分及び(b2)成分の総量に対し、0.01~10重量%とすることがより好ましく、1~5重量%とすることがさらに好ましい。この配合割合が10重量%を超えると、得られる塗膜の耐水性が低下したり、また、グラフト共重合体合成に使用する有機溶剤が限定される傾向にある。

【0046】前記(A)成分と(B)成分及び(b2)成分を重合させる方法としては、例えば、通常のラジカル重合法を利用することができ、特にその方法が制限されるものではない。ラジカル重合法を利用して前記

(A)成分と(B)成分及び(b2)成分を重合させる方法としては、例えば、前記(A)成分、(B)成分及び(b2)成分並びに重合触媒を有機溶媒中で混合し、50~200℃、1~10時間加熱する方法を利用することができる。前記ラジカル重合法において用いられる有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、ブチルセロソルブ、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が挙げられる。

【0047】重合触媒としては、例えば、有機過酸化物、アゾ系化合物等が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ト-ブチルキシルパーオキシド、ジ-ト-ブチルパーオキシド、1,1-ジ-ト-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-ト-ブチルパーオキシ-トリメチルアジエート、クメンヒドロパーオキシド、ト-ブチルヒドロパーオキシド等が挙げられ、アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾジイソブチレート等が挙げられる。これらの重合触媒は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用され、その種類は、目的とする分子量、分子量分布及び使用する単量体の種類等を考慮して適宜選択される。

【0048】これらの重合触媒の割合は、(B)成分及び(b2)成分の総量に対して0.1~10重量%とすることが好ましく、0.15~5重量%とすることがより好ましく、0.2~3重量%とすることがさらに好ましい。この配合割合が0.1重量%未満であると、重合反応後に残存する単量体が多くなる傾向にあり、10重量%を超えると、重合反応の制御が困難になり、そのため、得られるグラフト共重合の重量平均分子量の制御が

困難になる傾向にある。

【0049】本発明のグラフト共重合体の重量平均分子量は、耐候性、耐薬品性及び単量体配合物を重合させる際のゲル化を防止する点から、2,000~400,000であることが好ましく、10,000~300,000であることがより好ましく、20,000~200,000であることがさらに好ましい。この分子量が2,000未満であると、耐候性及び耐薬品性が低下する傾向にあり、400,000を超えると、単量体配合物を重合させる際にゲル化しやすくなる傾向がある。このようにして得られた本発明のグラフト共重合体は、塗料の成分として利用することができる。

【0050】本発明の塗料は、前記グラフト共重合体を含有してなるものであり、特に、耐薬品性に優れる点から、前記グラフト共重合体と硬化剤を組み合わせるものが好ましい。塗料の形態としては、例えば、ラッカー塗料、硬化系塗料等が挙げられる。ラッカー塗料は、例えば、本発明のグラフト共重合体を有機溶媒に溶解させて得ることができ、また、硬化系塗料は、本発明のグラフト共重合体と硬化剤を有機溶媒に溶解させて得ることができる。有機溶媒としては、例えば前記したもののが挙げられる。硬化剤としては、例えば、アクリル樹脂塗料の硬化剤として知られている硬化剤を利用することができ、このような硬化剤としては、例えば、アミノ樹脂、イソシアネートプレポリマー等が挙げられ、アミノ樹脂としては、例えばアニリンアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0051】本発明のグラフト共重合体の水酸基価は、硬化塗膜の性能を左右する因子の1つであり、前記

(A)成分の水酸基価、その使用量及び前記(b2)成分の中で水酸基を有する重合性単量体の使用量により調整することができる。このグラフト共重合体の水酸基価は特に制限されるものではないが、耐水性和耐候性の点から、10~100とすることが好ましい。また、本発明の塗料の樹脂固形分は、特に限定されるものではなく、用途により適宜選択されるが、20~50重量%とすることが好ましい。

【0052】本発明の塗料は、必要に応じて、無機顔料、有機顔料等を含有するものであってもよい。無機顔料としては、例えば、チタン白、カドミウムイエロー、カーボンブラック等が挙げられ、有機顔料としては、例えば、フタロシアニン系有機顔料、アゾ系有機顔料等が挙げられる。これらの顔料の配合割合は特に制限されるものではないが、塗料の樹脂固形分に対して、顔料の総量が3~60重量%となることが好ましい。また、本発明の塗料は、必要に応じて、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等を含有するものであってもよい。これらの添加剤の配合割合は特に制限されるものではないが、塗料の樹脂固形分に対して、添加剤の総量が0.01~5重量%となることが好ましい。

塗料を製造するにあたっては、これらの顔料や添加剤を、グラフト共重合体と予め良く混練しておくことが好ましい。塗料に使用される有機溶媒としては、前記反応溶媒として使用しうるものが使用できる。

【0053】本発明の塗料は、通常の塗装方法に従い、各種基材や物品の表面等の塗装に供することができる。塗装に際しては、例えば、エアスプレー機、エアレススプレー機、静電塗装機、浸漬、ロール塗装機、ハケ等を用いることができる。基材としては、例えば、木材、金属、スレート、瓦等が挙げられる。本発明の塗料を硬化系塗料として使用する場合、塗膜を硬化させることが必要であり、そのため、塗布後、常温～300℃で1分～10日間程度放置することが好ましい。本発明の塗料は、耐汚染性に優れ、しかも、耐候性、顔料分散性及び初期光沢に優れたものであり、特に、耐汚染性や耐候性が必要とされる物品、例えば、各種建築物、自動車等の外装用に好適である。

【0054】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、「部」は、「重量部」を示す。

【0055】製造例1 ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物溶液(P-1)の製造
温度計、攪拌機、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却器を備えたフラスコに2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 210部、メチルエチルケトン 110.6部、ジブチル錫ジラウレート 0.166部及び重合禁止剤としてビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-エチルフェニル)メタン 0.332部を仕込み、60℃に昇温し、次いで、アクリル酸2-ヒドロキシエチル 121.8部を3時間かけて均一に滴下し、同温度で2時間保温して反応させ、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物溶液(P-1)を得た。この溶液の加熱残分は70重量%であり、この重合性付加物のイソシアネート基含有量は9重量%であった。

【0056】製造例2 ウレタン結合を介して炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-1)の製造
水酸基を有するフッ素含有共重合体として、ルミフロンLF-400(旭硝子株式会社の商品名であり、水酸基価:47、酸価:5、フッ素含有率:約27重量%、重量平均分子量:約80,000である)を使用した。この共重合体は、クロロトリフルオロエチレン及び4-ヒドロキシブチルビニルエーテルを含む単量体から得られ、全単量体におけるクロロトリフルオロエチレンの割合は約50モル%である。温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えたフラスコに、前記共重合体のキシレン溶液(加熱残分50重量%、比重1.4(g/cm³)、常温における粘度が約800mPa・s)100部、前記重合性付加物溶液(P-1)0.67部及びキシレン0.33部を仕込み、80℃、1時間加熱して反応させ、ウレタン結合を介して炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-1)を得た。この溶液の樹脂100g当たりの炭素-炭素二重結合の量は0.003モルであり水酸基価は23、重量平均分子量は81,000であった。また、この樹脂溶液の加熱残分は50重量%であった。

【0057】製造例3 ウレタン結合を介して炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-2)の製造
水酸基を有するフッ素含有共重合体とし、ルミフロンLF-200(旭硝子株式会社の商品名であり、水酸基価:53、酸価:0、フッ素含有率:約28重量%、重量平均分子量:約40,000である)を使用した以外は、製造例2と同様にした。前記ルミフロンLF-200は、クロロトリフルオロエチレン及び4-ヒドロキシブチルビニルエーテルを含む単量体から得られ、全単量体におけるクロロトリフルオロエチレンの割合は約50モル%である。この共重合体のキシレン溶液(加熱残分60%、比重1.13(g/cm³)、常温における粘度が約2500mPa・s)83部、前記重合性付加物溶液(P-1)0.67部及びキシレン0.16部を仕込み、製造例2と同様にして、ウレタン結合を介して炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-2)を得た。この溶液の樹脂100g当たりの炭素-炭素二重結合の量は0.003モルであり、水酸基価は26、重量平均分子量は41,000であった。また、この樹脂溶液の加熱残分は50重量%であった。

【0058】実施例1～6及び比較例1～7

温度計、攪拌器、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却器を備えたフラスコに、表1及び表2に示される配合割合で各成分を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら100℃、6時間加熱し、続いて、過酸化ベンゾイル0.5部を添加し、110℃、2時間加熱した。反応物にキシレンを添加し、加熱残分を調整し、共重合体溶液(EP-1)～(EP-6)並びに(CP-1)～(CP-4)を得た。これらの共重合体溶液の加熱残分、酸価、水酸基価及び重量平均分子量をあわせて表1及び表2に示す。

【0059】

【表1】

表1

項 目 No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
共 重 合 体 溶 液		EP-1	EP-2	EP-3	EP-4	EP-5	EP-6
配 成 分	(A) フッ素含有樹脂溶液 (R-1) (樹脂固形分)	30	50	80	—	—	—
	(B) フッ素含有樹脂溶液 (R-2) (樹脂固形分)	—	—	—	50	50	80
合 成 部 分	(B) 成分						
	γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.0	7.0	5.0	2.0	5.0	5.0
	メタクリル酸	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	メタクリル酸メチル	30.0	15.6	4.3	10.0	15.0	4.3
	メタクリル酸ブチル	30.4	21.5	8.0	28.9	17.9	8.0
	スチレン	—	—	—	2.0	5.0	—
	メタクリル酸1-ヒドロキシ エチル	7.6	5.4	2.2	6.6	6.6	2.2
	重合触媒	アゾビスイソブチロニトリル	1.28	0.8	0.32	0.8	0.32
	有機溶剤	キシレン	50	50	50	50	50
	加熱残分 (%)	40.1	40.0	39.9	40.1	40.2	39.8
特 性	酸 価	2.5	1.5	1.6	1.3	1.5	1.5
	水酸基価	19	19	19	25	25	24
	重量平均分子量	89,000	93,000	87,000	90,000	91,000	88,000

【0060】

20【表2】

表2

項 目 No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
共 重 合 体 溶 液		CP-1	CP-2	CP-3	CP-4
配 成 分	(A) フッ素含有樹脂溶液 (R-1) (樹脂固形分)	50	50	5	—
	(B) フッ素含有樹脂溶液 (R-2) (樹脂固形分)	—	—	—	50
合 成 部 分	(B) 成分				
	γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	—	5.0	5.0	—
	メタクリル酸	0.5	—	1.0	0.5
	メタクリル酸メチル	20.0	21.6	37.0	0
	メタクリル酸ブチル	24.1	18.0	41.0	37.9
	スチレン	—	—	—	—
	メタクリル酸1-ヒドロキシ エチル	5.4	5.4	11.0	6.6
	重合触媒	アゾビスイソブチロニトリル	0.8	0.8	1.52
	有機溶剤	キシレン	50	50	50
	加熱残分 (%)	39.8	40.0	40.1	40.3
特 性	酸 価	1.5	0.8	2.8	1.8
	水酸基価	—	19	20	25
	重量平均分子量	90,000	85,000	84,000	90,000

【0061】共重合体溶液 (EP-1) ~ (EP-6) 並びに (CP-1) ~ (CP-4) の水酸基と硬化剤であるイソシネナートプレポリマー (日本ポリウレタン株式会社製のコロネートEH (商品名) を使用した) のイソシネナート基が等モルとなるように、これらの共重合体溶液と硬化剤を配合し、パーコータ#60を用い、鋼板 (日本テストパネル株式会社製、ボンデライト#144処理鋼板 (商品名) を使用した) 上に膜厚が30μm 50

になるように塗布し、室温で1週間放置して乾燥させ、試験板を作製した。なお、比較例5及び6は、前記共重合体溶液 (EP-1) ~ (EP-6) 及び (CP-1) ~ (CP-4) の代わりに、前記フッ素含有樹脂溶液 (R-1) 及び (R-2) を使用して同様に試験板を作製したものである。また、比較例7は、共重合体溶液 (EP-2) に硬化剤を配合せずに鋼板上に塗布し、試験板を作製したものである。

【0062】評価

共重合体溶液（EP-1）～（EP-6）及び（CP-1）～（CP-4）、フッ素含有樹脂溶液（R-1）及び（R-2）並びに作製された試験板について、下記方法に従い、樹脂外観、初期光沢、促進耐候性、顔料分散性、耐薬品性（耐酸性）及び耐汚染性を評価し、評価結果を表3及び表4に示した。

【0063】樹脂外観

（1）溶液状態

300mlのガラスビーカーに上記共重合体溶液又はフッ素含有樹脂溶液を200ml入れ、23℃におけるビーカー内の溶液の状態（透明性）を目視で観察し、下記基準で評価した。

○：透明である

×：濁っている

（2）フィルム状態

【0066】顔料分散性

前記共重合体溶液又はフッ素含有樹脂溶液100部（樹脂固形分）と顔料（カーボンブラック、シアニンプール又は弁柄）3部を混合し、三本ロールを用い、粒ゲージによる測定で粒径が5μm以下になるまで混練し、塗料を得た。得られた塗料を室温で7日間静置し、顔料の分散性（沈降性）を調べ、下記基準で評価した。

○：分離がない

△：若干分離が見られる

×：明確に分離している

【0067】耐薬品性（耐酸性）

作製された試験板を5%硫酸に浸漬させ、240時間放置し、塗膜外観（ふくれ、艶消え）を目視観察し、下記※30

* ビーカー内の各溶液をガラス板に流し塗りし、塗布後室温で20分間放置し、108℃で3時間乾燥させ、23℃における樹脂フィルムの状態（透明性）を目視で観察し、前記と同じ基準で評価した。

【0064】初期光沢

作製された試験板の60度鏡面反射率（%）を光沢計（日本電色株式会社製）で測定した。

【0065】促進耐候性

Q-UV促進耐候性試験機（米国Q-パネル社製、Q-Panel（商品名）を使用した）により、作製された試験板に、50℃、4時間、及び、結露50℃、4時間のサイクル条件下で1000～4000時間紫外線を照射した後、上記の方法で60度鏡面反射率（%）を測定し、以下の数1の（1）により光沢保持率（%）を求めた。

* 【数1】

$$\text{光沢保持率（\%）} = 100 \times (\text{紫外線照射後の光沢} / \text{初期光沢}) \quad (1)$$

※基準で評価した。

○：塗膜に異常なし

×：塗膜に異常発生

【0068】耐汚染性

作製された試験板を1ヵ月間屋外曝露した後、塗膜を水洗し、汚れの落ち具合を目視観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜の汚れが落ちる

△：塗膜の汚れが少し落ちる

×：塗膜の汚れが落ちない

【0069】

【表1】

表 3

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
樹脂外観	○	○	○	○	○	○
フィルム状態	○	○	○	○	○	○
初期光沢	87	86	83	90	92	83
促進耐候性	1,000時間後の光沢保持率（%）	96	98	100	98	99
	2,000時間後の光沢保持率（%）	96	97	98	96	98
	3,000時間後の光沢保持率（%）	84	96	97	95	98
	4,000時間後の光沢保持率（%）	90	93	96	95	94
顔料分散性	カーボンブラック	○	○	○	○	○
	シアニンプール	○	○	○	○	○
	弁柄	○	○	○	○	○
耐薬品性（耐酸性）	塗膜の状態（目視）	○	○	○	○	○
耐汚染性	塗膜の状態（目視）	○	○	○	○	○

【0070】

【表2】

評価項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
樹皮外観	溶 液 状 態	○	○	○	○	○	○	○
	フィルム状態	○	○	○	○	○	○	○
初期光沢	80度鏡面反射率(%)	83	86	89	84	84	80	84
	1,000時間後の光沢保持率(%)	99	98	100	98	99	99	99
	2,000時間後の光沢保持率(%)	97	97	99	98	98	98	90
	3,000時間後の光沢保持率(%)	90	91	60	86	97	97	65
	4,000時間後の光沢保持率(%)	84	89	55	80	92	94	60
顔料分散性	カーボンブラック	○	○	○	○	×	×	○
	シアニンブルー	○	△	○	○	×	×	○
	弁柄	○	△	○	○	×	×	○
耐薬品性								
(耐酸性)	塗膜の状態(目視)	○	○	○	○	○	○	○
(耐汚染性)	塗膜の状態(目視)	×	△	△	×	×	×	×

【0071】表4によれば、比較例1及び4で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が4000時間後の光沢保持率で、それぞれ、84%及び80%と低く、耐汚染性の欄の評価結果が、いずれも×（塗膜の汚れが落ちない）となっており、これらの塗料は促進耐候性に劣り、しかも耐汚染性にも著しく劣っていることが示される。同様に、比較例3で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が3000時間後の光沢保持率で60%、4000時間後の光沢保持率で55%と著しく低く、耐汚染性の欄の評価結果が△（塗膜の汚れが少し落ちる）となっており、促進耐候性に著しく劣り、しかも耐汚染性にも劣っていることが示される。

【0072】また、比較例7で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が3000時間後の光沢保持率で65%、4000時間後の光沢保持率で60%と著しく低く、耐汚染性の欄の評価結果が×（塗膜の汚れが落ちない）となっており、促進耐候性に著しく劣り、しかも耐汚染性にも著しく劣っていることが示される。さらに、比較例2で得られた塗料は、顔料分散性の欄の評価結果が、顔料としてシアニンブルー及び弁柄を使用した場合にいずれも△（若干分離が見られる）となっており、耐汚染性の欄の評価結果が△（塗膜の汚れが少し落ちる）となっており、顔料分散性に劣り、しかも耐汚染性にも劣っていることが示される。同様に、比較例5及び6で得られた塗料は、顔料分散性の欄の評価結果が、どちらの塗料も、いずれの顔料を使用した場合であっても×（明確に分離している）となっており、耐汚染性の欄の評価結果が、いずれも×（塗膜の汚れが落ちない）となっており、これらの塗料は顔料分散性に著しく劣り、し

かも耐汚染性にも著しく劣っていることが示される。

【0073】これに対し、表3によれば、実施例1～6で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が、3000時間後の光沢保持率で94以上、4000時間後の光沢保持率で90%以上となっており、また、顔料分散性の欄の評価結果がいずれの顔料を使用した場合であっても○（分離がない）となっており、さらに、耐汚染性の欄の評価結果が○（塗膜の汚れが落ちる）となっていた。このように、実施例1～6で得られた塗料は、促進耐候性、顔料分散性及び耐汚染性に優れていることが示される。

【0074】

【発明の効果】請求項1記載のグラフト共重合体は、耐汚染性に優れ、塗料に好適である。請求項2記載のグラフト共重合体は、請求項1記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、顔料分散性により優れ、塗料に好適である。請求項3及び4記載のグラフト共重合体は、請求項1又は2に記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、耐水性に優れ、塗料に好適である。請求項5記載のグラフト共重合体は、請求項3又は4に記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、耐水性に優れ、塗料に好適である。請求項6記載の製造方法によるグラフト共重合体は、請求項1～5のいずれかに記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、耐汚染性に優れ、塗料に好適である。請求項7記載の製造方法によるグラフト共重合体は、請求項6記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、耐汚染性により優れ、塗料に好適である。請求項8記載の塗料は、耐汚染性に優れる。